

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 mars 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/14857 A1

(51) Classification internationale des brevets:
G01N 21/35, 33/14

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*): DUBERNET,
Marc [FR/FR]; Chemin de Bougna, F-11100 Narbonne
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/DK00/00455

(74) Mandataire: LARSEN, Anna; Foss Electric A/S, P.O.
Box 260, DK-3400 Hillerød (DK).

(22) Date de dépôt international: 17 août 2000 (17.08.2000)

(81) États désignés (*national*): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

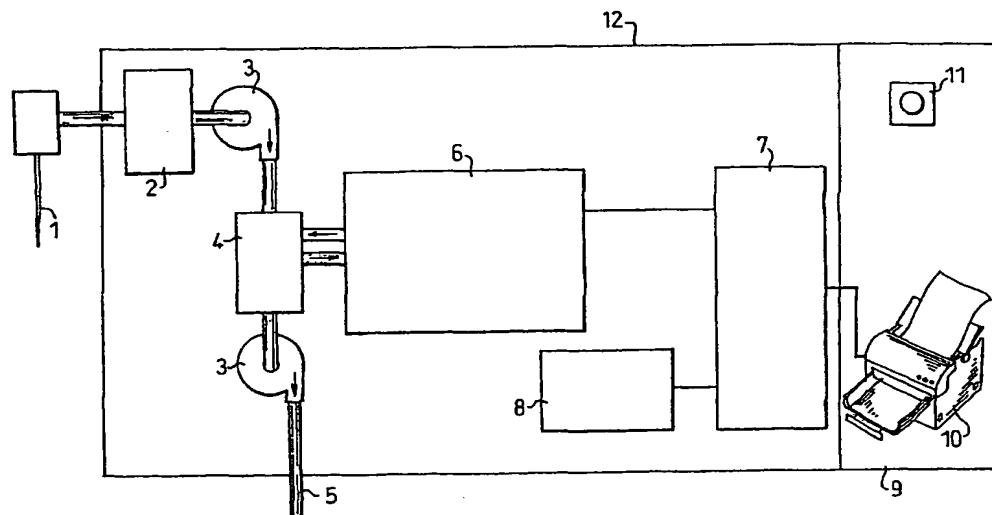
(30) Données relatives à la priorité:
99/10627 19 août 1999 (19.08.1999) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): FOSS
ELECTRIC A/S [DK/DK]; Slangerupgade 69, P.O. Box
260, DK-3400 Hillerød (DK).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR OBJECTIVE QUALITATIVE ANALYSIS OF GRAPE MUST AND/OR WINES USING WIDEBAND INFRARED SPECTROMETRY

(54) Titre: PROCEDE ET DISPOSITIF D'ANALYSE QUALITATIVE OBJECTIVE DES MOÛTS DE RAISINS ET/OU DES VINS PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE LARGE BANDE



(57) Abstract: The invention concerns a method and a device for objective qualitative analysis of liquid winemaking compositions, comprising storage means (8) wherein are recorded calibrating values of spectroscopic criteria for a group of characteristic parameters comprising concentration levels of at least a compound formed by *Botrytis cinerea*, at least a compound formed by yeasts, at least a compound formed by acetic bacteria, and at least a compound formed by lactic acid bacteria, means (1, 2, 3, 4, 6) for producing a continuous infrared spectrum, and means for calculating the value V_p of each characteristic parameter in the composition from the spectrum.

WO 01/14857 A1

[Suite sur la page suivante]

BEST AVAILABLE COPY



(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée:

- *Avec rapport de recherche internationale.*

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé et un dispositif d'analyse qualitative objective des compositions liquides de vinification, comprenant des moyens (8) de mémorisation dans lesquels sont enregistrées des valeurs d'étalonnage de critères spectroscopiques pour un groupe de paramètres caractéristiques comprenant les concentrations d'au moins un composé formé par *Botrytis cinerea*, au moins un composé formé par les levures, au moins un composé formé par les bactéries acétiques, et au moins un composé formé par les bactéries lactiques, des moyens (1, 2, 3, 4, 6) pour réaliser un spectre continu d'absorption dans l'infrarouge, et des moyens (7) pour calculer la valeur (V_p) de chaque paramètre caractéristique dans la composition à partir du spectre.

PROCEDE ET DISPOSITIF D'ANALYSE QUALITATIVE OBJECTIVE DES
MOÛTS DE RAISINS ET/OU DES VINS PAR SPECTROMÉTRIE
INFRAROUGE LARGE BANDE

5 L'invention concerne un procédé et un dispositif d'analyse qualitative objective par spectrométrie infrarouge large bande des moûts de raisins destinés à la vinification et/ou des vins, collectivement désignés dans tout le texte par l'expression "compositions de vinification".

10 On cherche depuis longtemps à permettre une évaluation qualitative objective et rapide des moûts de raisins destinés à la vinification. Une telle évaluation permettrait en effet de déterminer objectivement le prix d'une vendange selon sa qualité. En outre, il serait possible de mieux sélectionner les moûts selon les qualités des vins recherchés, et d'appliquer ultérieurement des technologies de vinification mieux adaptées à la qualité des moûts. Pour être efficace, cette analyse objective doit pouvoir être effectuée sur des moûts bruts, très rapidement (environ 1 à 2 minutes au maximum), sur les sites de vinification (et non uniquement en laboratoire).

15 Jusqu'à maintenant, les moûts sont évalués de façon grossière, essentiellement par mesure de la teneur en sucres par réfractométrie ou densimétrie. Dans de rares cas, cette mesure est complétée par une mesure de l'acidité totale et du pH par des méthodes de titrage chimique traditionnelles. Une évaluation semi-quantitative subjective de la présence de laccase (enzyme sécrétée par *Botrytis cinerea*, parasite du raisin) est parfois réalisée. Néanmoins cette enzyme étant elle-même détruite par les produits des réactions qu'elle catalyse, son dosage n'est en fait pas pertinent.

20 Le même problème se pose pour l'analyse qualitative objective des vins qui permettrait d'en déterminer la valeur et les qualités de façon objective.

25 Il a été proposé de déterminer le titre alcoométrique des vins à l'aide d'un spectrophotomètre dans le proche infrarouge pour 19 longueurs d'ondes distinctes ("l'infraalyzer 400 : une détermination automatique du titre alcoométrique des vins" CABANIS et al, Rev. Franç. Oenol. 89, 75-79, 1983).

Néanmoins, l'utilisation d'un tel appareil est longue et complexe, ne fournit des résultats que pour la mesure de l'éthanol et des sucres réducteurs, mais ne permet pas une analyse objective complète de la qualité des moûts et/ou des vins.

Depuis plus de 20 ans, diverses autres méthodes analytiques théoriques des moûts de raisins et/ou des vins ont été décrites, mais aucune d'elles n'a pu faire l'objet d'une exploitation pratique. Elles sont beaucoup trop complexes à mettre en œuvre et/ou ne fournissent pas des résultats objectifs, complets et reproductibles.

L'invention vise donc à pallier ces problèmes en proposant un procédé et un dispositif permettant de fournir une analyse qualitative objective des moûts de raisins et/ou des vins, et pouvant être mis en œuvre hors d'un laboratoire - notamment sur un site de vinification.

L'invention vise donc à permettre d'obtenir cette analyse rapidement - notamment en une durée maximum de 1 à 2 minutes -.

L'invention vise aussi à permettre d'obtenir cette analyse de façon simple, automatique, sans qu'il soit nécessaire de réaliser des préparations chimiques, des manipulations ou des réglages, en une seule étape d'analyse se déroulant automatiquement.

L'invention vise aussi à permettre l'obtention d'analyses fiables et complètes permettant d'apprécier de façon objective la qualité d'un vin et/ou d'un moût et/ou de la récolte dont un moût est issu, de façon notamment à permettre la détermination objective de son prix et à faciliter la définition des mesures ultérieures à prendre pour la vinification et/ou la conservation et/ou la commercialisation.

Pour ce faire, l'invention concerne un procédé d'analyse qualitative objective des compositions liquides de vinification, caractérisé en ce que :

- on réalise au préalable une étape de configuration et de calibration lors de laquelle :

on choisit un groupe de paramètres caractéristiques susceptibles de caractériser la qualité d'une composition de vinification à analyser, et comprenant les concentrations dans la composition de

vinification de composés caractéristiques choisis parmi au moins un composé formé par *Botrytis cinerea*, au moins un composé formé par les levures, au moins un composé formé par les bactéries acétiques, et au moins un composé formé par les bactéries lactiques,

5 pour chaque paramètre caractéristique, on détermine et on enregistre des valeurs d'étalonnage de critères spectroscopiques choisis pour permettre d'évaluer le paramètre caractéristique dans une composition de vinification à partir d'un spectre d'absorption dans l'infrarouge pouvant être réalisé sur un échantillon de cette composition de vinification,

10 • pour chaque composition de vinification à analyser :

- on effectue une analyse spectroscopique lors de laquelle on réalise un spectre continu d'absorption dans l'infrarouge d'un échantillon de cette composition de vinification,
- on applique les critères spectroscopiques de

15 chaque paramètre caractéristique audit spectre continu de façon à évaluer par calcul automatique la valeur de ce paramètre caractéristique dans la composition de vinification.

Avantageusement et selon l'invention, le groupe de paramètres caractéristiques comprend la concentration de chacun des composés
20 caractéristiques appartenant au groupe formé de l'acide gluconique, de l'éthanal, de l'acétate d'éthyle, de l'arabitol, du mannitol, du sorbitol, du 2,3 - butanediol, du méthyl - 3 butanol - 1, du glycérol, du mésoinositol et de l'acétate d'isoamyle. Ainsi, on détermine et on enregistre des valeurs d'étalonnage pour ces paramètres caractéristiques que l'on évalue par calcul pour chaque composition de
25 vinification à analyser.

Avantageusement et selon l'invention, les critères spectroscopiques sont choisis pour permettre d'évaluer chaque paramètre caractéristique dans une composition de vinification à partir d'un spectre d'absorption dans le proche et le moyen infrarouge, et on réalise le spectre
30 continu de chaque composition de vinification à analyser dans le proche et le moyen infrarouge.

Avantageusement et selon l'invention, on réalise ledit spectre continu par spectroscopie interférométrique par transformée de Fourier.

Avantageusement et selon l'invention, on calcule automatiquement au moins un indice de qualité objectif de la composition de vinification selon une fonction de ladite valeur évaluée d'au moins un paramètre caractéristique pour la composition de vinification à analyser. Avantageusement et selon l'invention, la fonction est une fonction polynomiale.

Avantageusement et selon l'invention, on calcule :

- un premier indice de qualité représentatif de l'attaque de la récolte par *Botrytis cinerea*, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide gluconique, en mannitol et en sorbitol évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques,

- un deuxième indice de qualité représentatif de l'attaque par les levures, au moins en fonction de la valeur des concentrations en éthanal, en acétate d'éthyle, en arabitol, en 2,3 - butanediol, en méthyl - 3 butanol – 1, en glycérol, et en acétate d'isoamyle évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques,

- un troisième indice de qualité représentatif de l'attaque par les bactéries acétiques, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide acétique, en acétate d'éthyle et en 2,3 - butanediol évaluées à partir du spectre continu continu par application des critères spectroscopiques,

- un quatrième indice de qualité représentatif de l'attaque par les bactéries lactiques, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide lactique, en mannitol et en 2,3 - butanediol, évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques,

- et un cinquième indice de qualité représentatif de la fermentescibilité, au moins en fonction de la valeur de la concentration en mésoinositol.

Avantageusement et selon l'invention, on évalue chaque paramètre caractéristique et on calcule chaque indice de qualité par calcul informatique immédiatement après avoir effectué l'étape d'analyse spectroscopique.

Avantageusement et selon l'invention, les critères spectroscopiques comprennent pour chaque paramètre caractéristique, pour une sélection d'un nombre entier N de bandes spectrales ci de longueurs d'ondes prédéterminées, la valeur de la densité spectrale de luminescence Li dudit spectre 5 continu, et on calcule une valeur V_p du paramètre caractéristique selon la formule :

$$V_p = B_0 + \sum_{i=1}^N K_i L_i$$

où B₀ et K_i sont des coefficients prédéterminés. Avantageusement et selon l'invention, N est compris entre 5 et 30 - notamment de l'ordre de 15 -.

10 Avantageusement et selon l'invention, le groupe de paramètres caractéristiques comprend en outre le titre alcoométrique volumique ; la teneur totale en sucres ; l'acidité totale ; le pH ; la concentration en acide acétique ; la concentration en acide malique ; la concentration en acide tartrique ; la concentration en acide lactique ; la teneur en composés phénoliques. Ainsi, on 15 détermine et on enregistre des valeurs d'étalonnage pour ces paramètres caractéristiques que l'on évalue par calcul pour chaque composition de vinification à analyser. Ces paramètres caractéristiques peuvent donc aussi être utilisés et évalués pour déterminer un ou plusieurs indices de qualité.

L'invention s'étend aussi à un dispositif de mise en œuvre 20 d'un procédé selon l'invention.

L'invention concerne donc un dispositif d'analyse qualitative objective des compositions liquides de vinification, caractérisé en ce qu'il comprend :

- des moyens de mémorisation dans lesquels sont 25 enregistrées des valeurs d'étalonnage de critères spectroscopiques pour un groupe de paramètres caractéristiques susceptibles de caractériser la qualité d'une composition de vinification à analyser, ce groupe comprenant les concentrations dans la composition de vinification de composés caractéristiques choisis parmi au moins un composé formé par *Botrytis cinerea*, au moins un composé formé 30 par les levures, au moins un composé formé par les bactéries acétiques, et au moins un composé formé par les bactéries lactiques, lesdits critères spectroscopiques étant choisis pour chaque paramètre caractéristique pour

permettre d'évaluer le paramètre caractéristique dans une composition de vinification à partir d'un spectre d'absorption dans l'infrarouge pouvant être réalisé sur un échantillon de cette composition de vinification,

5 des moyens d'analyse spectroscopique aptes à recueillir un échantillon de composition de vinification et à réaliser un spectre continu d'absorption dans l'infrarouge de cet échantillon,

10 des moyens de calcul adaptés pour appliquer les critères spectroscopiques de chaque paramètre caractéristique audit spectre continu et pour évaluer par calcul automatique la valeur de ce paramètre caractéristique dans la composition de vinification.

Avantageusement et selon l'invention, le groupe de paramètres caractéristiques comprend la concentration de chacun des composés caractéristiques appartenant au groupe formé de l'acide gluconique, de l'éthanal, de l'acétate d'éthyle, de l'arabitol, du mannitol, du sorbitol, du 2,3 - butanediol, du méthyl - 3 butanol - 1, du glycérol, du mésoinositol, et de l'acétate d'isoamyle. Des valeurs d'étalonnage de ces concentrations sont donc enregistrées dans les moyens de mémorisation, et les moyens de calcul sont adaptés pour évaluer la valeur de ces paramètres caractéristiques.

20 Avantageusement et selon l'invention, les critères de sélection sont choisis pour chaque paramètre caractéristique pour permettre d'évaluer le paramètre caractéristique dans une composition de vinification à partir d'un spectre d'absorption dans le proche et le moyen infrarouge, et les moyens d'analyse spectroscopique sont adaptés pour réaliser des spectres continus d'absorption dans le proche et le moyen infrarouge. Avantageusement et 25 selon l'invention, les moyens d'analyse spectroscopique comprennent un spectromètre interférométrique par transformée de Fourier.

30 Avantageusement et selon l'invention, les moyens de calcul sont adaptés pour calculer automatiquement au moins un indice de qualité objectif de la composition de vinification selon une fonction de ladite valeur évaluée d'au moins un paramètre caractéristique pour la composition de vinification à analyser. Avantageusement et selon l'invention, la fonction est une fonction polynomiale.

Avantageusement et selon l'invention, les moyens de calcul sont adaptés pour calculer :

- un premier indice de qualité représentatif de l'attaque de la récolte par *Botrytis cinerea*, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide gluconique, en mannitol et en sorbitol évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques,
- un deuxième indice de qualité représentatif de l'attaque par les levures, au moins en fonction de la valeur des concentrations en éthanal, en acétate d'éthyle, en arabitol, en 2,3 - butanediol, en méthyl - 3 butanol - 1, en glycérol, et en acétate d'isoamyle évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques,
- un troisième indice de qualité représentatif de l'attaque par les bactéries acétiques, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide acétique, en acétate d'éthyle et en 2, 3 - butanediol évaluées à partir du spectre continu obtenu par application des critères spectroscopiques,
- un quatrième indice de qualité représentatif de l'attaque par les bactéries lactiques, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide lactique, en mannitol et en 2,3 - butanediol, évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques
- et un cinquième indice de qualité représentatif de la fermentescibilité, au moins en fonction de la valeur de la concentration en mésoinositol.

Avantageusement et selon l'invention, les moyens de calcul sont adaptés pour évaluer chaque paramètre caractéristique et calculer chaque indice de qualité par calcul informatique immédiatement après la réalisation du spectre continu par les moyens d'analyse spectroscopique, et pour délivrer les résultats de ces calculs à des moyens de lecture par un utilisateur. Avantageusement et selon l'invention, les moyens de lecture comprennent des moyens d'impression d'un rapport de résultats.

Avantageusement, un dispositif selon l'invention est caractérisé en ce que pour chaque paramètre caractéristique, les valeurs d'étalonnage comprennent un nombre entier N de bandes spectrales où de

longueurs d'ondes prédéterminées, et des coefficients K_i et B_0 , et en ce que les moyens de calcul sont adaptés pour calculer une valeur V_p du paramètre caractéristique à partir des valeurs de densité spectrale de luminescence L_i dudit spectre continu obtenues pour les N bandes spectrales σ_i , selon la formule :

$$5 \quad V_p = B_0 + \sum_{i=1}^N K_i L_i$$

Avantageusement et selon l'invention, N est compris entre 5 et 30, notamment de l'ordre de 15.

Avantageusement et selon l'invention, le groupe de paramètres caractéristiques comprend en outre le titre alcoométrique volumique ; 10 la teneur totale en sucres ; l'acidité totale ; le pH ; la concentration en acide acétique ; la concentration en acide malique ; la concentration en acide tartrique ; la concentration en acide lactique ; la teneur en composés phénoliques. Des valeurs d'étalonnage de ces concentrations sont donc enregistrées dans les moyens de mémorisation, et les moyens de calcul sont adaptés pour évaluer la 15 valeur de ces paramètres caractéristiques.

L'invention concerne aussi un procédé et un dispositif caractérisés en combinaison par tout ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus ou ci-après.

Dans un procédé selon l'invention, l'étape préalable de 20 configuration et de calibration est réalisée une fois pour toutes, par exemple en usine lors de la fabrication du dispositif selon l'invention. Ensuite, l'analyse de chaque composition de vinification est obtenue en une seule étape automatique, simple et rapide.

L'invention permet ainsi d'obtenir de façon simple, rapide, 25 fiable, objective et automatique un analyse d'une composition de vinification. Il est à noter en particulier que les inventeurs ont déterminé que parmi la multitude des différents composés rentrant dans la composition des compositions de vinification, les paramètres caractéristiques choisis dans un procédé selon l'invention sont spécifiques d'un indice de qualité, et peuvent être dosés en 30 pratique par spectroscopie infrarouge à partir d'un spectre continu de façon significative et pertinente, notamment par spectrométrie interférométrique par transformée de Fourier.

L'inventeur a aussi déterminé que cette technologie, bien qu'a priori considérée comme l'une des plus complexes dans le domaine de la spectroscopie, notamment parce qu'elle nécessite normalement la réalisation d'étalonnages, de réglages et calculs lourds et complexes, peut en fait fournir des résultats rapides et précis lorsqu'elle est appliquée à une composition de vinification. En particulier, bien qu'a priori beaucoup plus lourde et complexe que l'utilisation du spectrophotomètre à 19 longueurs d'ondes distinctes antérieurement proposée, il s'avère que l'invention permet au contraire après configuration et calibration de fournir une analyse complète objective fiable et rapide. L'inventeur a en outre déterminé qu'il est possible de fournir directement les résultats sous forme synthétisée et simplifiée en quelques indices de qualité facilement interprétés par les professionnels de la vinification.

D'autres buts, avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples de la description qui suit qui se réfère aux figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 est un schéma d'un dispositif selon l'invention,
- la figure 2 est un organigramme schématique d'un procédé selon l'invention.

La figure 1 représente un dispositif selon l'invention, comprenant une aiguille 1 de prélèvement d'un échantillon de composition liquide de vinification dont on souhaite réaliser une analyse qualitative objective. Cette aiguille de prélèvement 1 est reliée à des moyens de filtrage 2 et à des moyens de pompage 3 d'une quantité prédéterminée de composition liquide de vinification formant l'échantillon à analyser, permettant d'alimenter cet échantillon dans une cellule 4 d'analyse spectroscopique. Les moyens 3 de pompage sont motorisés et commandés de façon automatique pour prélever la quantité prédéterminée de composition liquide de vinification et la maintenir dans la cellule 4 pendant une durée adaptée pour permettre la réalisation d'un spectre continu d'absorption dans l'infrarouge de l'échantillon présent dans la cellule 4. Ces moyens 3 de pompage peuvent être réalisés de toute façon connue à partir d'un automate de commande, d'un ou plusieurs moteurs électriques et de

pompes, notamment de pompes péristaltiques. Une pompe peut être prévue à l'amont de la cellule 4 pour introduire l'échantillon dans cette cellule 4, et une autre pompe peut être prévue à l'aval de la cellule 4 pour évacuer l'échantillon après analyse hors de la cellule 4 vers une sortie de décharge 5, comme 5 représenté sur la figure 1.

Le dispositif selon l'invention, comprend également un spectromètre interférométrique par transformée de Fourier 6 adapté pour réaliser un spectre continu d'absorption dans l'infrarouge – notamment dans le proche ou le moyen infrarouge c'est-à-dire pour des longueurs d'ondes comprises 800 nm et 10 15 000 nm – de l'échantillon présent dans la cellule 4. Un tel spectromètre interférométrique par transformée de Fourier fournissant un spectre continu dans le proche ou le moyen infrarouge est connu en lui-même. On peut notamment citer le spectromètre FT 120 commercialisé par la société FOSS FRANCE SA (Nanterre, France). Un tel interféromètre est de fonctionnement entièrement 15 automatique et incorpore des moyens de calcul par transformation de Fourier du spectre continu à partir de l'interférogramme réalisé, et des logiciels d'exploitation des données. En outre, ces moyens de calcul sont adaptés pour fournir les résultats du spectre continu sous forme de données numériques qui peuvent être directement adressées à des moyens 7 de calcul informatique à 20 microprocesseur du dispositif selon l'invention.

Ces moyens 7 de calcul informatique sont adaptés et programmés de façon à effectuer les différents calculs d'un procédé selon l'invention. Une mémoire de masse 8 tel qu'un disque dur et/ou un lecteur de disques ou de disquettes, est associée aux moyens 7 de calcul informatique qui 25 comprennent, par ailleurs, l'ensemble des composants électroniques et des différents périphériques traditionnels nécessaires à leur fonctionnement, qui ne sont pas représentés sur la figure 1.

Dans la mémoire de masse 8, sont enregistrées des valeurs d'étalonnage de critères spectroscopiques pour un groupe de paramètres 30 caractéristiques susceptibles de caractériser la qualité d'une composition de vinification à analyser, ce groupe comprenant la concentration dans la composition de vinification de composés caractéristiques choisis parmi au moins

un composé formé par *Botrytis cinerea*, au moins un composé formé par les levures, au moins un composé formé par les bactéries acétiques, et au moins un composé formé par les bactéries lactiques, lesdits critères spectroscopiques étant choisis pour chaque paramètre caractéristique pour permettre d'évaluer le 5 paramètre caractéristique dans une composition de vinification à partir d'un spectre d'absorption dans l'infrarouge pouvant être réalisé sur un échantillon de cette composition de vinification.

En outre, les moyens 7 de calcul informatique sont adaptés pour appliquer chaque critère spectroscopique de chaque paramètre 10 caractéristique au spectre continu élaboré par le spectromètre interférométrique 6, et pour évaluer par calcul automatique la valeur du paramètre caractéristique dans la composition de vinification placée dans la cellule 4.

En particulier, pour chaque paramètre caractéristique, les 15 valeurs d'étalonnage mémorisées dans la mémoire de masse 8 comprennent des coefficients K_i à appliquer sur les valeurs de densité spectrale de luminescence L_i du spectre continu obtenues pour différentes bandes spectrales σ_i de longueurs d'ondes prédéterminées. Et les moyens 7 de calcul informatique, calculent la 20 valeur V_p du paramètre caractéristique selon la formule : $V_p = B_0 + \sum_{i=1}^N K_i L_i$, où N est le nombre entier de bandes spectrales σ_i retenu, qui est avantageusement compris entre 5 et 30 - notamment de l'ordre de 15 -.

Les différentes valeurs d'étalonnage sont établies pour 25 chaque paramètre caractéristique à partir d'une analyse statistique d'un grand de nombre de compositions de vinification étalons connues dans lesquelles la valeur réelle du paramètre caractéristique est connue, par exemple préalablement déterminée par ajouts dosés ou mesure physico-chimique en laboratoire. La corrélation statistique entre les spectres continus obtenus pour les différentes 30 compositions de vinification et les valeurs réelles connues de chaque paramètre caractéristique permettant de déterminer les différents coefficients K_i peut être effectuée à partir d'un calcul statistique effectué à l'aide d'un logiciel de calcul statistique connu, notamment un logiciel de statistique spectroscopique tel que commercialisé par la société FOSS FRANCE SA (Nanterre, France).

Il est à noter que l'inventeur a déterminé qu'à partir d'un certain nombre de compositions de vinification étalons issus des principaux cépages (notamment Chardonnet, Cabernet, Sauvignon, Merlot, Carignan, Syrah...), et avec différentes qualités sanitaires et de maturité, on arrive à obtenir 5 un étalonnage quasiment universel apte à permettre l'évaluation des paramètres caractéristiques pour toute composition de vinification avec une bonne fiabilité.

Mais, le choix, le nombre et les caractéristiques (origine, cépages, méthodes de vinification...) des compositions de vinifications étalons peuvent aussi être adaptés, selon les mêmes caractéristiques (origine, cépages, 10 méthodes de vinification...) des compositions de vinification à analyser pour optimiser l'étalonnage. Par exemple, il est possible de compléter l'étalonnage initial à l'aide des compositions de vinification étalons provenant d'une même région viticole que celle des compositions de vinification à analyser.

Les moyens 7 de calcul sont adaptés pour calculer 15 automatiquement également au moins un indice de qualité objective de la composition de vinification selon une fonction de la valeur d'au moins un paramètre caractéristique. Plus particulièrement selon l'invention, les moyens 7 de calcul sont adaptés pour calculer :

- un premier indice de qualité Q_1 représentatif de l'attaque 20 de la récolte par *Botrytis cinerea*, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide gluconique, en mannitol et en sorbitol évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques,

- un deuxième indice de qualité Q_2 représentatif de 25 l'attaque par les levures, au moins en fonction de la valeur des concentrations en éthanal, en acétate d'éthyle, en arabitol, en 2,3 - butanediol, en méthyl - 3 butanol - 1, en glycérol, et en acétate d'isoamyle évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques,

- un troisième indice de qualité Q_3 représentatif de 30 l'attaque par les bactéries acétiques, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide acétique, en acétate d'éthyle, et en 2,3 - butanediol évaluées à partir du spectre continu obtenu par application des critères spectroscopiques,

- un quatrième indice de qualité Q_4 représentatif de l'attaque par les bactéries lactiques, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide lactique, en mannitol, et en 2,3 - butanediol, évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques,

5 - et un cinquième indice de qualité Q_5 représentatif de la fermentescibilité, au moins en fonction de la valeur de la concentration en mésoinositol.

Plus particulièrement, chaque indice de qualité Q_j est calculé comme une fonction polynomiale des différents paramètres caractéristiques. En outre un ou plusieurs autre(s) indice(s) de qualité générale peut (peuvent) être élaboré(s) à partir du titre alcoométrique volumique, de la teneur totale en sucres, de l'acide totale, du pH, de la concentration en acide malique et en acide tartrique, et de la teneur en composés phénoliques.

Les moyens 7 de calcul sont avantageusement adaptés pour 15 évaluer chaque paramètre caractéristique et pour calculer automatiquement chaque indice de qualité Q_j par calcul informatique et ce, immédiatement après la réalisation du spectre continu par le spectromètre interférométrique 6.

Le choix des différents indices de qualité Q_j et leur formule de calcul à partir des valeurs des paramètres caractéristiques peut varier dans une 20 certaine mesure selon la nature de la composition de vinification (moût et/ou vin), ou selon les caractéristiques (origine, cépages, méthodes de vinification...) des compositions de vinification à analyser.

Néanmoins, les inventeurs ont déterminé qu'en pratique, des valeurs d'étalonnage pertinentes des différents paramètres caractéristiques 25 mentionnés ci-dessus peuvent être définies avec un nombre entier N de longueurs d'ondes compris entre 5 et 30 - notamment de l'ordre de 15 - permettant de calculer les mêmes indices de qualité Q_j avec les mêmes formules de calcul qui restent valables pour la majorité des moûts et des vins pouvant être rencontrés.

En pratique, le caractère général du calcul dépend du 30 nombre des échantillons de compositions de vinification qui ont été utilisés pour élaborer par voie statistique les valeurs d'étalonnage, et de la finesse des critères spectroscopiques utilisés, c'est-à-dire notamment du nombre de longueurs

d'ondes utilisé pour chaque paramètre. Ce nombre de longueurs d'ondes N peut varier d'un paramètre à l'autre, ou, au contraire, être le même pour tous les paramètres caractéristiques. Plus il est élevé, plus les calculs informatiques ultérieurs à effectuer sur le spectre continu sont longs.

5 Avec les moyens actuels informatiques, il a été déterminé qu'avec un nombre N = 15, pour les différents paramètres caractéristiques mentionnés ci-dessus, il est possible d'obtenir des résultats d'indices de qualité en moins d'une minute.

10 Les différentes valeurs d'étalonnage Ki et Bo, peuvent être déterminées statistiquement, soit par une régression linéaire multiple, soit, de préférence, par un calcul de type PLS ("Partial least square"). Les valeurs d'étalonnage peuvent également comprendre des corrections de pente et d'ordonnée à l'origine initiale, c'est-à-dire des constantes α et β à appliquer à la valeur V_p mentionnée ci-dessus, selon chaque paramètre caractéristique, selon la 15 formule $\alpha \cdot V_p + \beta$, ces constantes α et β variant d'un appareil à l'autre, notamment pour compenser les dérives propres à chaque spectromètre interférométrique 6. Les indices de qualité sont alors calculés à partir des valeurs corrigées $\alpha \cdot V_p + \beta$.

20 Les résultats de l'analyse sont communiqués par les moyens 7 de calcul informatique à une interface utilisateur 9 comprenant des moyens 10 de lecture qui comportent des moyens d'impression d'un rapport de résultats et/ou un écran d'affichage. De préférence, les résultats sont communiqués sous la forme d'une liste des différents indices de qualité Q_j calculés. De préférence, le rapport indique également la date et/ou l'heure de l'analyse et les informations 25 d'identification de l'échantillon de composition de vinification analysé. L'interface utilisateur 9 comprend également avantageusement un bouton de commande 11 permettant de lancer le prélèvement de l'échantillon par l'aiguille 1, son analyse spectroscopique et le calcul des indices de qualité.

30 Le dispositif selon l'invention est particulièrement compact, simple et fiable d'utilisation. Il est à noter en particulier que l'ensemble des éléments décrit ci-dessus à l'exception de l'aiguille de prélèvement 1, et de l'interface utilisateur 9 peut être intégré à l'intérieur d'un carter 12 clos.

L'utilisateur n'a qu'à placer l'aiguille de prélèvement 1 dans l'échantillon contenu dans un récipient puis à actionner le bouton de commande 11. Après une attente de quelques secondes, de l'ordre de une à deux minutes maximum, les résultats lui sont fournis par les moyens de lecture 10 sous la forme d'une liste des indices 5 de qualité.

La figure 2 représente un organigramme d'un procédé d'analyse selon l'invention. Ce procédé comprend une étape préalable de configuration et de calibration 13 lors de laquelle on prépare le dispositif selon l'invention pour permettre son fonctionnement. Dans cette étape 13 préalable, on 10 choisit tout d'abord les différentes paramètres caractéristiques utilisés pour caractériser la qualité d'une composition de vinification qui doit être analysée ultérieurement. Ces paramètres caractéristiques sont ceux qui ont été mentionnés ci-dessus. Pour chaque paramètre caractéristique, on choisit les N bandes spectrales σ_i , et on détermine par calcul statistique les différentes valeurs 15 d'étalonnage K_i , B_0 pour les différentes bandes spectrales σ_i , et ce en procédant à l'analyse d'une multitude de compositions de vinification dont on connaît par ailleurs les valeurs desdits paramètres caractéristiques. Ce calcul statistique préalable est effectué lors de l'étape 14. Lors de l'étape subséquente 15 on mémorise les différentes valeurs d'étalonnage σ_i , K_i et B_0 dans la mémoire de 20 masse 8. Une fois cette étape 13 préalable de configuration et calibration effectuée, le dispositif est prêt à fonctionner, c'est-à-dire qu'il est prêt à réaliser l'analyse d'une composition de vinification lors de l'étape 16. Lors de cette étape 16 d'analyse, on réalise tout d'abord un prélèvement 17 de l'échantillon, puis on élabore 18 le spectre continu de cet échantillon grâce au spectromètre 25 interféromètre par transformée de Fourier 6. A partir de ce spectre et des valeurs d'étalonnage σ_i , K_i et B_0 mémorisées précédemment, on calcule ensuite lors de l'étape 19 les différentes valeurs V_p des différents paramètres caractéristiques pour les différentes bandes spectrales σ_i . On calcule ensuite lors de l'étape 20, les 30 différents indices de qualité Q_j à partir des différentes valeurs V_p des paramètres caractéristiques, et on délivre ces indices de qualité aux moyens de lecture 10.

Exemple :

Pour chaque paramètre caractéristique, on réalise une gamme de plusieurs échantillons, à partir de moûts ou de vins, par ajouts dosés du composé correspondant à ce paramètre caractéristique. Les échantillons réalisés, servent ensuite pour réaliser l'étape préalable de configuration et de 5 calibration d'un dispositif selon l'invention. Les différentes analyses spectroscopiques sont réalisées par le spectromètre interféromètre FT 120 de la société FOSS FRANCE SA, et les calculs statistiques par les logiciels d'analyse statistique de spectre commercialisés avec cet appareil.

Les tableaux suivants donnent des longueurs d'ondes (en 10 nombre de pin) délimitant les bandes spectrales σ_i et les coefficients K_i et B_i d'étalonnage pour les bandes spectrales σ_i , obtenues avec les échantillons en ajouts dosés pour chaque paramètre caractéristique. Les coefficients α et β de correction correspondant à l'appareil utilisé sont aussi donnés.

Les tableaux donnent aussi les taux de discrimination des 15 concentrations obtenus avec le nombre de bandes spectrales σ_i utilisé.

En outre, les mêmes échantillons sont utilisés à nouveau pour évaluer selon l'invention leurs concentrations respectives en composé correspondant du paramètre caractéristique. Les essais sont doublés. On compare les valeurs obtenues aux valeurs correspondant aux ajouts dosés réalisés dans 20 chaque échantillon, qui sont des valeurs théoriques. Avec ces valeurs, on obtient un écart type calculé ETC, et un coefficient de corrélation R^2 également donnés dans chaque tableau.

Les mêmes essais sont effectués de façon semblable pour l'éthanal, l'arabitol, le méthyl - 3 butanol - 1, l'acétate d'isoamyle, le glycérol le 25 2,3 butanediol, l'acétate d'éthyle, le mannitol, le sorbitol, l'acide gluconique, et le mésoinositol.

Les mêmes résultats peuvent être aussi obtenus avec l'acide lactique, l'acide malique, l'acide tartrique, le glucose et le fructose, l'acidité totale, le pH, l'acide acétique, la teneur alcoométrique totale et la teneur en composés 30 phénoliques.

ETHANAL				
σ_i	DE	A	Ki	
$\sigma 1$	445	445	K 1	102675.16746
$\sigma 2$	451	451	K 2	-123721.54770
$\sigma 3$	375	375	K 3	- 42146.44657
$\sigma 4$	359	360	K 4	- 14287.71152
$\sigma 5$	308	309	K 5	- 28381.96828
$\sigma 6$	294	295	K 6	83899.61893
$\sigma 7$	557	557	K 7	42104.33149
$\sigma 8$	263	272	K 8	- 16677.82213
$\sigma 9$	400	400	K 9	32694.87756
$\sigma 10$	283	284	K 10	25078.21399
$\sigma 11$	500	503	K 11	54137.67301
$\sigma 12$	390	394	K 12	- 21740.48588
$\sigma 13$	742	742	K 13	14944.19251
$\sigma 14$	299	300	K14	- 41194.49975
Taux de discrimination = 97.78 % $Bo = -830.25865$ $\alpha = 1$ $\beta = 0$ Nombre d'échantillons = 89 Concentration variant de 0 à 1000 mg/l $ETC = 38.4492$ $R^2 = 0.9822$				

L'éthanal non présent initialement dans les moûts est formé
 5 spécifiquement par les levures. Il permet de détecter la présence de levures et un début de fermentation et peut être utilisé dans l'indice de qualité Q₂.

ARABITOL				
σ_i	DE	A	Ki	
$\sigma 1$	445	446	K 1	34011.16421
$\sigma 2$	374	374	K 2	- 51783.46396
$\sigma 3$	448	457	K 3	- 122987.87178
$\sigma 4$	358	358	K 4	- 93391.60145
$\sigma 5$	353	353	K 5	32028.99373
$\sigma 6$	307	307	K 6	13702.96397
$\sigma 7$	295	295	K 7	53867.88537
$\sigma 8$	562	563	K 8	36605.77772
$\sigma 9$	301	302	K 9	- 81872.88535
$\sigma 10$	330	332	K 10	105552.06113
$\sigma 11$	400	400	K 11	46749.66484
$\sigma 12$	269	269	K 12	- 5973.89318
$\sigma 13$	393	393	K 13	- 39254.22277
$\sigma 14$	382	382	K 14	78489.74000
$\sigma 15$	377	378	K 15	- 53786.09915
$\sigma 16$	768	768	K 16	4573.32521
$\sigma 17$	250	252	K 17	3159.98168
$\sigma 18$	290	290	K 18	13594.96085
$\sigma 19$	384	384	K 19	- 46051.52112
$\sigma 20$	371	371	K 20	45257.05498
Taux de discrimination = 94.21 % $B_0 = 23.67991$ $\alpha = 1,0006$ $\beta = 0,4956$ Nombre d'échantillons = 89 Concentration variant de 0 à 350 mg/l $ETC = 19.7440$ $R^2 = 0.9593$				

L'arabitol présente les mêmes propriétés que l'éthanal, et peut être utilisé dans le calcul de l'indice de qualité Q_2 .

MÉTHYL -3 - BUTANOL 1				
σ_i	DE	A	Ki	
σ_1	445	445	K 1	37001.13793
σ_2	451	451	K 2	- 31825.73760
σ_3	740	740	K 3	- 11537.90703
σ_4	359	360	K 4	2750.26865
σ_5	294	294	K 5	27669.36454
σ_6	309	309	K 6	- 10792.87694
σ_7	566	568	K 7	12235.25346
σ_8	379	379	K 8	- 2020.95509
σ_9	271	271	K 9	- 3134.44842
σ_{10}	393	393	K 10	- 8172.41484
σ_{11}	399	400	K 11	- 6272.69448
σ_{12}	502	502	K 12	16729.91741
σ_{13}	265	266	K 13	- 1885.60801
σ_{14}	283	283	K 14	6328.39641
σ_{15}	326	326	K 15	- 22107.92011
Taux de discrimination = 97.28%				
$B_0 = - 308.18771$				
$\alpha = 1$				
$\beta = 0$				
Nombre d'échantillons = 96				
Concentration variant de 0 à 400 mg/l				
ETC = 19.4254				
$R^2 = 0.9714$				

Le méthyl - 3 - butanol 1 présente sensiblement les mêmes propriétés que l'éthanal, et peut être utilisé dans le calcul de l'indice de qualité Q_2 .

ACETATE D'ISOAMYLE				
σ_i	DE	A	Ki	
$\sigma 1$	445	446	K 1	8869.55722
$\sigma 2$	351	351	K 2	-4724.52417
$\sigma 3$	331	331	K 3	16284.72853
$\sigma 4$	358	358	K 4	- 13187.74050
$\sigma 5$	451	451	K 5	- 18796.27131
$\sigma 6$	378	379	K 6	- 18948.30736
$\sigma 7$	294	295	K 7	13557.03424
$\sigma 8$	567	567	K 8	- 8980.89314
$\sigma 9$	301	302	K 9	- 13349.49570
$\sigma 10$	308	309	K 10	2551.18673
$\sigma 11$	398	398	K 11	- 7997.38660
$\sigma 12$	683	683	K 12	- 2168.91044
$\sigma 13$	385	385	K 13	2529.67798
$\sigma 14$	393	393	K 14	- 10198.64556
$\sigma 15$	281	281	K 15	- 1074.13624
$\sigma 16$	354	354	K 16	12906.05284
$\sigma 17$	270	270	K 17	- 822.14254
$\sigma 18$	253	253	K 18	2550.37446
$\sigma 19$	256	256	K 19	- 2670.03048
$\sigma 20$	250	250	K 20	1499.44706
Taux de discrimination = 90.67 % Bo = 93.23514 $\alpha = 1$ $\beta = 0$ Nombre d'échantillons = 98 Concentration variant de 0 à 100 mg/l ETC = 8.0368 $R^2 = 0.9185$				

L'acétate d'isoamyle présente les mêmes propriétés que l'éthanal, et peut être utilisé dans le calcul de l'indice de qualité Q_2 .

GLYCEROL				
σ_i	DE	A	Ki	
σ_1	447	447	K 1	- 51.35261
σ_2	302	302	K 2	- 50.58692
σ_3	366	366	K 3	13.52560
σ_4	353	353	K 4	8.17399
σ_5	393	396	K 5	30.39023
σ_6	741	742	K 6	49.85179
σ_7	383	384	K 7	110.81504
σ_8	390	390	K 8	254.95298
σ_9	334	334	K 9	141.55803
σ_{10}	361	362	K 10	211.46653
σ_{11}	371	371	K 11	219.53447
σ_{12}	274	276	K 12	- 28.56856
σ_{13}	769	769	K 13	- 20.34421
σ_{14}	392	392	K 14	- 89.82594
σ_{15}	450	450	K 15	21.01462
Taux de discrimination = 97.40% $B_0 = - 2.32923$ $\alpha = 1$ $\beta = 0$ Nombre d'échantillons = 55 Concentration variant de 0 à 25 000 mg/l $ETC = 0.0580$ $R^2 = 0.9728$				

Le glycérol présente les mêmes propriétés que l'éthanal, et peut être utilisé dans le calcul de l'indice de qualité Q_2 .

2,3 - BUTANEDIOL				
σ_i	DE	A	Ki	
$\sigma 1$	446	446	K 1	- 61624.13783
$\sigma 2$	566	567	K 2	115022.21030
$\sigma 3$	358	358	K 3	315082.03317
$\sigma 4$	295	295	K 4	- 25522.71367
$\sigma 5$	311	311	K 5	- 61376.66922
$\sigma 6$	352	354	K 6	- 188041.60059
$\sigma 7$	450	452	K 7	108380.73874
$\sigma 8$	400	400	K 8	- 59989.91275
$\sigma 9$	738	739	K 9	- 99409.32842
$\sigma 10$	378	379	K 10	256606.18712
$\sigma 11$	264	264	K 11	- 31295.02573
$\sigma 12$	258	260	K 12	15678.84745
$\sigma 13$	320	321	K 13	- 165106.31604
$\sigma 14$	331	333	K 14	121745.91275
$\sigma 15$	398	398	K 15	11576.64077
Taux de discrimination = 98.67% Bo = 354.21365 $\alpha = 1$ $\beta = 0$ Nombre d'échantillons = 96 Concentration variant de 333 à 1350 mg/l ETC = 74.6002 $R^2 = 0.9861$				

Le 2,3 – butanediol est formé par les levures et les bactéries. Il peut être utilisé dans le calcul des indices de qualité Q₂, Q₃ et Q₄.

ACETATE D'ETHYLE				
σ_i	DE	A	Ki	
σ 1	445	445	K 1	- 4022.10920
σ 2	450	450	K 2	- 65335.82429
σ 3	740	740	K 3	29242.22311
σ 4	358	358	K 4	10502.82006
σ 5	301	301	K 5	-108382.38049
σ 6	399	399	K 6	19933.58344
σ 7	308	308	K 7	41565.01236
σ 8	329	330	K 8	177242.60253
σ 9	295	295	K 9	33912.39645
σ 10	391	391	K 10	58902.89916
σ 11	260	260	K 11	24959.20375
σ 12	505	505	K 12	-100795.64524
σ 13	566	566	K 13	41291.76755
σ 14	269	270	K 14	-3775.18718
σ 15	397	397	K 15	-55403.16130
σ 16	377	378	K 16	-78470.10709
σ 17	382	382	K 17	69763.39685
σ 18	343	345	K 18	-102702.52928
σ 19	282	282	K 19	-3911.36127
σ 20	770	770	K 20	-10660.03193
Taux de discrimination = 96.11 % $B_0 = 1302.08571$ $\alpha = 1$ $\beta = 0$ Nombre d'échantillons = 98 Concentration variant de 0 à 500 mg/l $ETC = 26.9794$ $R^2 = 0.9608$				

L'acétate d'éthyle non présent initialement dans les moûts est formé spécifiquement par les bactéries acétiques et certaines levures. Il peut être utilisé dans le calcul des indices de qualité Q_2 et Q_3 .

MANNITOL				
σ_i	DE	A	Ki	
σ_1	446	446	K 1	-3179.89056
σ_2	566	567	K 2	5001.38528
σ_3	358	358	K 3	15593.50139
σ_4	295	295	K 4	-1886.50039
σ_5	311	311	K 5	-3637.02250
σ_6	352	354	K 6	-10007.26393
σ_7	451	451	K 7	5416.46202
σ_8	400	400	K 8	-2785.76190
σ_9	738	739	K 9	-6745.93770
σ_{10}	378	379	K 10	12399.78063
σ_{11}	264	264	K 11	-1173.32860
σ_{12}	257	260	K 12	919.95926
σ_{13}	321	321	K 13	-7657.43606
σ_{14}	331	332	K 14	6569.68872
σ_{15}	762	763	K 15	1477.56746
Taux de discrimination = 98.70% $B_0 = 52.25987$ $\alpha = 1$ $\beta = 0$ Nombre d'échantillons = 98 Concentration variant de 90 à 750 mg/l $ETC = 3.7352$ $R^2 = 0.9859$				

Le mannitol est formé spécifiquement par les bactéries lactiques et *Botrytis cinerea*. Il peut être utilisé dans le calcul de Q_1 et Q_2 .

SORBITOL				
σ_i	DE	A	Ki	
$\sigma 1$	1365	1365	K 1	-170763.92687
$\sigma 2$	1724	1724	K 2	-74236.87161
$\sigma 3$	1516	1520	K 3	17284.26311
$\sigma 4$	1388	1388	K 4	160555.50077
$\sigma 5$	1165	1165	K 5	-285759.08492
$\sigma 6$	1986	1986	K 6	25471.99288
$\sigma 7$	1404	1415	K 7	286285.44757
$\sigma 8$	1057	1057	K 8	11876.72404
$\sigma 9$	2881	2881	K 9	-505.86779
$\sigma 10$	1037	1037	K 10	-10572.17495
$\sigma 11$	1446	1446	K 11	-152242.11656
$\sigma 12$	1222	1222	K 12	180946.67117
$\sigma 13$	1496	1496	K 13	134293.16678
$\sigma 14$	1523	1527	K 14	-137429.76254
$\sigma 15$	964	964	K 15	6861.61554

Taux de discrimination = 88.50%
 $Bo = 2852.12225$
 $\alpha = 0,9993$
 $\beta = 0,6461$
Nombre d'échantillons = 50
Concentration variant de 30 à 300 mg/l
ETC = 22.3337
 $R^2 = 0.9167$

Le sorbitol est formé spécifiquement par *Botrytis cinerea* et peut être utilisé dans le calcul de l'indice de qualité Q₁.

ACIDE GLUCONIQUE				
σ_i	DE	A	Ki	
σ_1	449	449	K 1	27.59437
σ_2	352	352	K 2	-494.94507
σ_3	333	333	K 3	354.10721
σ_4	294	294	K 4	367.10310
σ_5	302	302	K 5	-157.88863
σ_6	396	397	K 6	-276.03158
σ_7	390	391	K 7	-115.88962
σ_8	365	370	K 8	2.66976
σ_9	377	377	K 9	140.25803
σ_{10}	267	268	K 10	27.71803
σ_{11}	384	384	K 11	51.07514
σ_{12}	741	741	K 12	-223.32023
σ_{13}	261	261	K 13	-67.28365
σ_{14}	372	372	K 14	-29.43258
σ_{15}	364	364	K 15	-63.25036
Taux de discrimination = 99.44 % Bo = 3.47339 $\alpha = 1$ $\beta = 0$ Nombre d'échantillons = 98 Concentration variant de 0 à 8000 mg/l ETC = 0.1692 $R^2 = 0.9955$				

L'acide gluconique est formé spécifiquement par *Botrytis*
 5 *cinerea* et peut être utilisé dans le calcul de l'indice de qualité Q₁.

MESOINOSITOL				
σi	DE	A	Ki	
σ 1	445	446	K 1	-51313.80771
σ 2	450	450	K 2	-42575.49224
σ 3	740	740	K 3	-52662.13173
σ 4	358	358	K 4	-21329.77085
σ 5	301	301	K 5	-175911.52518
σ 6	399	399	K 6	-91799.02350
σ 7	308	308	K 7	24446.66022
σ 8	567	567	K 8	-3575.37646
σ 9	331	331	K 9	247459.08477
σ 10	295	295	K 10	43222.40578
σ 11	390	390	K 11	51560.39057
σ 12	505	505	K 12	-127663.26606
σ 13	260	260	K 13	49854.22008
σ 14	269	269	K 14	-11978.62572
σ 15	377	378	K 15	-59824.90209

Taux de discrimination = 94.25%
Bo = 3246.66966
α = 1
β = 0
Nombre d'échantillons = 96
Concentration variant de 220 à 730 mg/l
ETC = 69.1944
R² = 0.9380

Le mésoinositol est présent naturellement dans les moûts et est formé par la croissance levurienne. Il peut être utilisé dans le calcul de l'indice de qualité Q_s de fermentescibilité.

Cet exemple montre que les différents paramètres peuvent être utilisés avec une excellente fiabilité pour calculer des indices de qualité objectifs des compositions de vinification. Les coefficients de corrélation sont dans tous les cas supérieurs à 0,90 ; et même dans la plupart des cas, supérieurs à

0,95, et ce à partir d'un nombre d'échantillons étalons relativement faible. Les valeurs de concentrations sont obtenues selon l'invention (à partir du spectre) en moins d'une minute pour chaque échantillon, chaque indice de qualité peut par exemple être calculé par la simple somme des valeurs obtenues pour chaque 5 paramètre caractéristique qui le compose, et comparé à une valeur de référence d'une composition de vinification considérée comme de bonne qualité par la théorie ou la pratique œnologique.

L'invention peut faire l'objet de nombreuses variantes de réalisation par rapport à la description précédente donnée uniquement à titre non 10 limitatif.

REVENDICATIONS

1/ - Procédé d'analyse qualitative objective des compositions liquides de vinification, caractérisé en ce que :

- on réalise au préalable une étape (13) de configuration

5 et de calibration lors de laquelle :

- on choisit un groupe de paramètres caractéristiques susceptibles de caractériser la qualité d'une composition de vinification à analyser, et comprenant les concentrations dans la composition de vinification de composés caractéristiques choisis parmi au moins un composé 10 formé par *Botrytis cinerea*, au moins un composé formé par les levures, au moins un composé formé par les bactéries acétiques, et au moins un composé formé par les bactéries lactiques,

15 - pour chaque paramètre caractéristique, on détermine et on enregistre des valeurs d'étalonnage (σ_i , K_i , B_i) de critères spectroscopiques choisis pour permettre d'évaluer le paramètre caractéristique dans une composition de vinification à partir d'un spectre d'absorption dans l'infrarouge pouvant être réalisé sur un échantillon de cette composition de vinification,

- pour chaque composition de vinification à analyser :

20 - on effectue une analyse spectroscopique (17, 18) lors de laquelle on réalise un spectre continu d'absorption dans l'infrarouge d'un échantillon de cette composition de vinification,

- on applique les critères spectroscopiques de chaque paramètre caractéristique audit spectre continu de façon à évaluer par 25 calcul automatique (19) la valeur (V_p) de ce paramètre caractéristique dans la composition de vinification.

2/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le groupe de paramètres caractéristiques comprend la concentration de chacun des composés caractéristiques appartenant au groupe formé de l'acide 30 gluconique, de l'éthanal, de l'acétate d'éthyle, de l'arabitol, du mannitol, du sorbitol, de 2,3 - butanediol, du méthyl - 3 butanol - 1, du glycérol, du mésoinositol et de l'acétate d'isoamyle.

3/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce qu'on réalise ledit spectre continu par spectroscopie interférométrique par transformée de Fourier.

4/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les critères spectroscopiques sont choisis pour permettre d'évaluer chaque paramètre caractéristique dans une composition de vinification à partir d'un spectre d'absorption dans le proche et le moyen infrarouge, et en ce qu'on réalise le spectre continu de chaque composition de vinification à analyser dans le proche et le moyen infrarouge.

5 10 5/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on calcule automatiquement au moins un indice de qualité (Q_j) objectif de la composition de vinification selon une fonction de ladite valeur (V_p) évaluée d'au moins un paramètre caractéristique pour la composition de vinification à analyser.

15 6/ - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la fonction est une fonction polynomiale.

7/ - Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce qu'on calcule :

20 - un premier indice de qualité représentatif de l'attaque de la récolte par *Botrytis cinerea*, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide gluconique, en mannitol et en sorbitol évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques,

25 - un deuxième indice de qualité représentatif de l'attaque par les levures, au moins en fonction de la valeur des concentrations en éthanal, en acétate d'éthyle, en arabitol, en 2,3 - butanediol, en méthyl - 3 butanol - 1, en glycérol, en mésoinositol et en acétate d'isoamyle évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques,

30 - un troisième indice de qualité représentatif de l'attaque par les bactéries acétiques, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide acétique, en acétate d'éthyle et en 2,3 - butanediol évaluées à partir du spectre continu obtenu par application des critères spectroscopiques,

- un quatrième indice de qualité représentatif de l'attaque par les bactéries lactiques, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide lactique, en mannitol et en 2,3 - butanediol, évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques,

5 - et un cinquième indice de qualité représentatif de la fermentescibilité, au moins en fonction de la valeur de la concentration en mésoinositol.

8/ - Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce qu'on évalue chaque paramètre caractéristique et on calcule chaque indice 10 de qualité (Q_j) par calcul informatique immédiatement après avoir effectué l'étape d'analyse spectroscopique.

9/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les critères spectroscopiques comprennent pour chaque paramètre caractéristique, pour une sélection d'un nombre entier N de bandes spectrales σ_i 15 de longueurs d'ondes prédéterminées, la valeur de la densité spectrale de luminescence Li dudit spectre continu, et en ce qu'on calcule une valeur V_p du paramètre caractéristique selon la formule :

$$V_p = B_0 + \sum_{i=1}^N K_i L_i$$

où B_0 et K_i sont des coefficients prédéterminés.

20 10/ - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que N est compris entre 5 et 30.

11/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le groupe de paramètres caractéristiques comprend en outre le titre alcoométrique volumique ; la teneur totale en sucres ; l'acidité totale ; le 25 pH ; la concentration en acide acétique; la concentration en acide malique ; la concentration en acide tartrique ; la concentration en acide lactique ; la teneur en composés phénoliques.

12/ - Dispositif d'analyse qualitative objective des compositions liquides de vinification, caractérisé en ce qu'il comprend :

30 - des moyens (8) de mémorisation dans lesquels sont enregistrées des valeurs d'étalonnage (σ_i , K_i , B_0) de critères spectroscopiques pour un groupe de paramètres caractéristiques susceptibles de caractériser la

qualité d'une composition de vinification à analyser, ce groupe comprenant les concentrations dans la composition de vinification de composés caractéristiques choisis parmi au moins un composé formé par *Botrytis cinerea*, au moins un composé formé par les levures, au moins un composé formé par les bactéries 5 acétiques, et au moins un composé formé par les bactéries lactiques, lesdits critères spectroscopiques étant choisis pour chaque paramètre caractéristique pour permettre d'évaluer le paramètre caractéristique dans une composition de vinification à partir d'un spectre d'absorption dans l'infrarouge pouvant être réalisé sur un échantillon de cette composition de vinification,

10 - des moyens (1, 2, 3, 4, 6) d'analyse spectroscopique aptes à recueillir un échantillon de composition de vinification et à réaliser un spectre continu d'absorption dans l'infrarouge de cet échantillon,

15 - des moyens (7) de calcul adaptés pour appliquer les critères spectroscopiques de chaque paramètre caractéristique audit spectre continu et pour évaluer par calcul automatique la valeur (V_p) de ce paramètre caractéristique dans la composition de vinification.

13/ - Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que le groupe de paramètres caractéristiques comprend la concentration de chacun des composés caractéristiques appartenant au groupe formé de l'acide 20 gluconique, de l'éthanal, de l'acétate d'éthyle, de l'arabitol, du mannitol, du sorbitol, de 2,3 - butanediol, du méthyl - 3 butanol - 1, du glycérol, du mésoinositol et de l'acétate d'isoamyle.

14/ - Dispositif selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que les moyens d'analyse (1, 2, 3, 4, 6) spectroscopique 25 comprenne un spectromètre (6) interférométrique par transformée de Fourier.

15/ - Dispositif selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que les critères de sélection étant choisis pour chaque paramètre caractéristique pour permettre d'évaluer le paramètre caractéristique dans une composition de vinification à partir d'un spectre d'absorption dans le proche et le 30 moyen infrarouge, et en ce que les moyens (1, 2, 3, 4, 6) d'analyse spectroscopique sont adaptés pour réaliser des spectres continus d'absorption dans le proche et le moyen infrarouge.

16/ - Dispositif selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé que les moyens (7) de calcul sont adaptés pour calculer automatiquement au moins un indice de qualité (Q_j) objectif de la composition de vinification selon une fonction de ladite valeur (V_p) évaluée d'au moins un paramètre caractéristique pour la composition de vinification à analyser.

17/ - Dispositif selon la revendication 16, caractérisé en ce que la fonction est une fonction polynomiale.

18/ - Dispositif selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que les moyens (7) de calcul sont adaptés pour calculer :

10 - un premier indice de qualité représentatif de l'attaque de la récolte par *Botrytis cinerea*, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide gluconique, en mannitol et en sorbitol évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques,

15 - un deuxième indice de qualité représentatif de l'attaque par les levures, au moins en fonction de la valeur des concentrations en éthanal, en acétate d'éthyle, en arabitol, en 2,3 - butanediol, en méthyl - 3 butanol - 1, en glycérol, en mésoinositol et en acétate d'isoamyle évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques,

20 - un troisième indice de qualité représentatif de l'attaque par les bactéries acétiques, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide acétique, en acétate d'éthyle et en 2,3 - butanediol évaluées à partir du spectre continu obtenu par application des critères spectroscopiques,

25 - un quatrième indice de qualité représentatif de l'attaque par les bactéries lactiques, au moins en fonction de la valeur des concentrations en acide lactique, en mannitol et en 2,3 - butanediol, évaluées à partir du spectre continu par application des critères spectroscopiques,

- et un cinquième indice de qualité représentatif de la fermentescibilité, au moins en fonction de la valeur de la concentration en mésoinositol.

30 19/ - Dispositif selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que les moyens (7) de calcul sont adaptés pour évaluer chaque paramètre caractéristique et calculer chaque indice de qualité (Q_j) par calcul

informatique immédiatement après la réalisation du spectre continu par les moyens (1, 2, 3, 4, 6) d'analyse spectroscopique, et pour délivrer les résultats de ces calculs à des moyens (10) de lecture par un utilisateur.

20/ - Dispositif selon la revendication 19, caractérisé en ce que les moyens (10) de lecture comprennent des moyens d'impression d'un rapport de résultats.

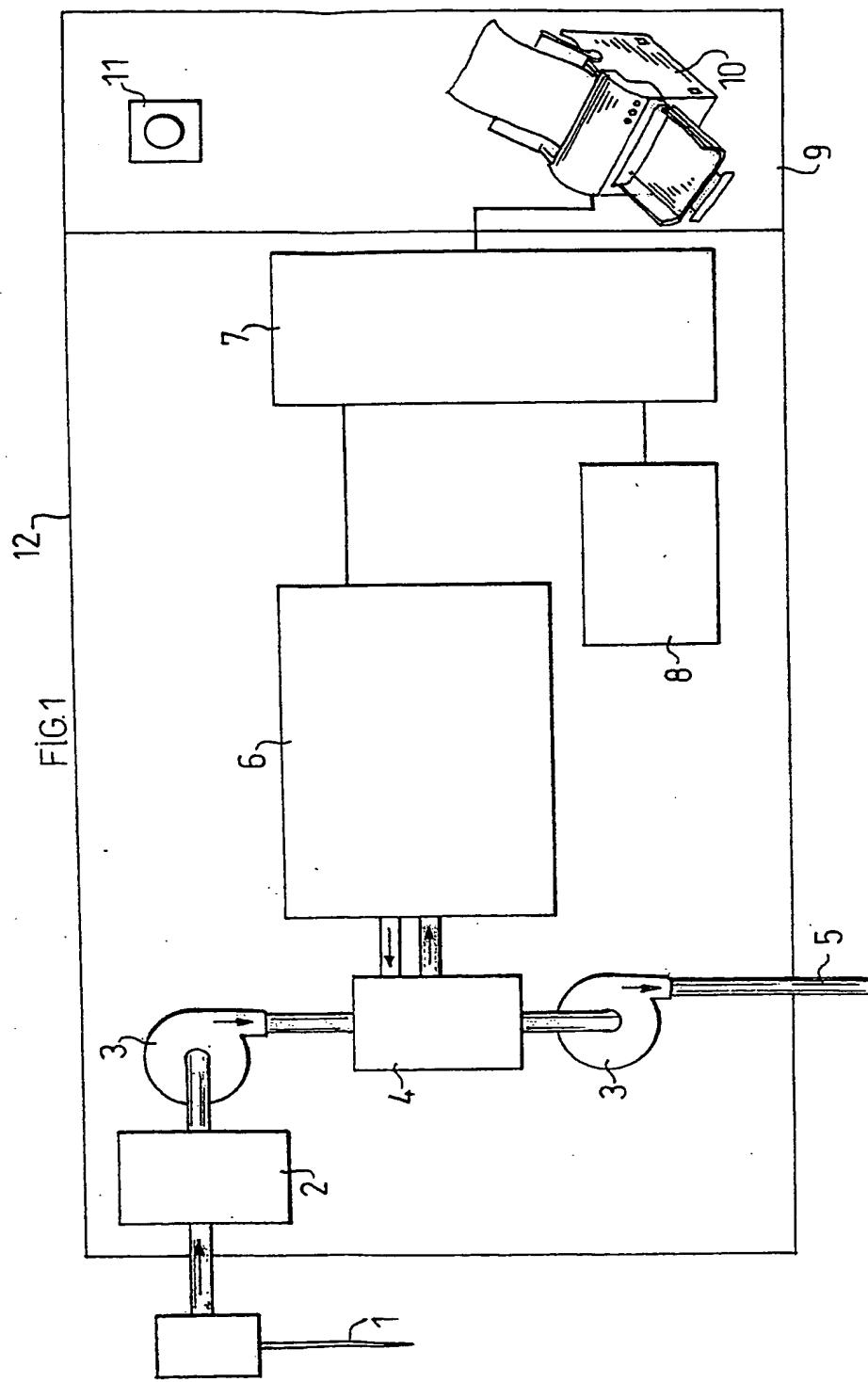
21/ - Dispositif selon l'une des revendications 12 à 20, caractérisé en ce que pour chaque paramètre caractéristique, les valeurs d'étalonnage comprennent un nombre entier N de bandes spectrales σ_i de longueurs d'ondes prédéterminées, et des coefficients K_i et B_0 , et en ce que les moyens (7) de calcul sont adaptés pour calculer une valeur V_p du paramètre caractéristique à partir des valeurs de densité spectrale de luminescence L_i dudit spectre continu obtenues pour les N bandes spectrales σ_i , selon la formule :

$$V_p = B_0 + \sum_{i=1}^N K_i L_i$$

22/ - Dispositif selon la revendication 21, caractérisé en ce que N est compris entre 5 et 30.

23/ - Dispositif selon l'une des revendications 12 à 22, caractérisé en ce que le groupe de paramètres caractéristiques comprend en outre le titre alcoométrique volumique ; la teneur totale en sucres ; l'acidité totale ; le pH ; la concentration en acide acétique ; la concentration en acide malique ; la concentration en acide tartrique ; la concentration en acide lactique ; la teneur en composés phénoliques.

1/2



2/2

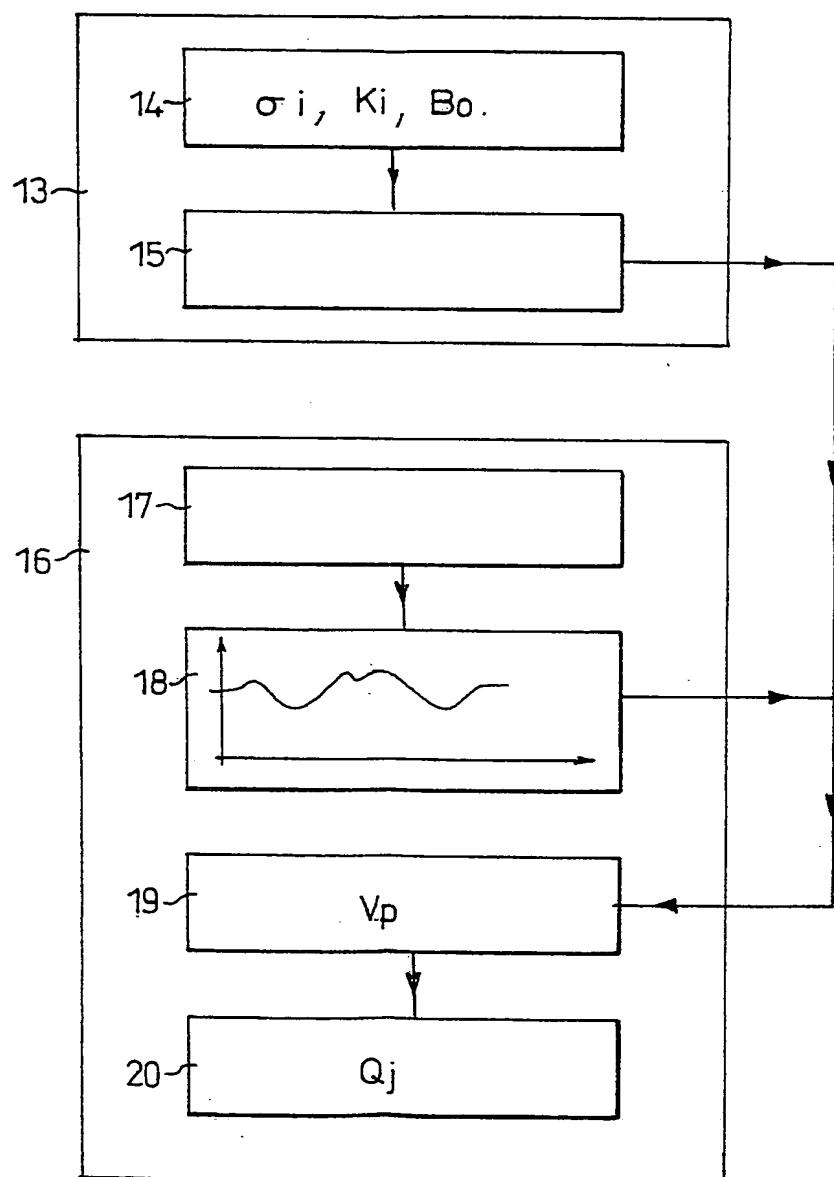


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat' Application No
PCT/DK 00/00455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N21/35 G01N33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, INSPEC, FSTA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 706 040 A (BP CHEMICALS SNC ;BP FRANCE (FR)) 10 April 1996 (1996-04-10) page 2, line 3 - line 5 page 6, line 56 -page 7, line 21 claim 1 ---	1,3-5, 12,14-16
A	WO 96 11399 A (BP CHEM INT LTD ;BP OIL INT (GB); BAGES SYLVIE (FR); DESCALES BERN) 18 April 1996 (1996-04-18) page 1, line 1 - line 5 page 2, line 22 - line 33 page 12, line 23 - line 33 claim 1 ---	1,3-5, 12,14-16
A	EP 0 760 479 A (ORBISPHERE LAB) 5 March 1997 (1997-03-05) page 3, line 33 - line 41 claims 1,2,7 ---	1,4,12, 15 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 November 2000

Date of mailing of the international search report

14/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krametz, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DK 00/00455

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 543 722 A (BIO SERAE LAB) 26 May 1993 (1993-05-26) column 7, line 17 - line 36 -----	1,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat'l Application No
 PCT/DK 00/00455

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0706040	A	10-04-1996	AT 177204 T		15-03-1999
			AU 3575095 A		02-05-1996
			DE 69508062 D		08-04-1999
			DE 69508062 T		24-06-1999
			EP 0742900 A		20-11-1996
			ES 2129223 T		01-06-1999
			WO 9611399 A		18-04-1996
			US 5712797 A		27-01-1998

WO 9611399	A	18-04-1996	EP 0706040 A		10-04-1996
			EP 0706041 A		10-04-1996
			EP 0706050 A		10-04-1996
			AT 177204 T		15-03-1999
			AU 3575095 A		02-05-1996
			DE 69508062 D		08-04-1999
			DE 69508062 T		24-06-1999
			EP 0742900 A		20-11-1996
			ES 2129223 T		01-06-1999
			US 5712797 A		27-01-1998
			US 5763883 A		09-06-1998
			US 5740073 A		14-04-1998
			US 6070128 A		30-05-2000

EP 0760479	A	05-03-1997	JP 9113441 A		02-05-1997
			US 5679955 A		21-10-1997

EP 0543722	A	26-05-1993	FR 2683826 A		21-05-1993
			DE 69219076 D		22-05-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demand International No
PCT/DK 00/00455

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 G01N21/35 G01N33/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, INSPEC, FSTA

C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 706 040 A (BP CHEMICALS SNC ;BP FRANCE (FR)) 10 avril 1996 (1996-04-10) page 2, ligne 3 - ligne 5 page 6, ligne 56 -page 7, ligne 21 revendication 1 ---	1, 3-5, 12, 14-16
A	WO 96 11399 A (BP CHEM INT LTD ;BP OIL INT (GB); BAGES SYLVIE (FR); DESCALES BERN) 18 avril 1996 (1996-04-18) page 1, ligne 1 - ligne 5 page 2, ligne 22 - ligne 33 page 12, ligne 23 - ligne 33 revendication 1 ---	1, 3-5, 12, 14-16
A	EP 0 760 479 A (ORBISPHERE LAB) 5 mars 1997 (1997-03-05) page 3, ligne 33 - ligne 41 revendications 1,2,7 ---	1, 4, 12, 15
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

8 novembre 2000

14/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentzaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Krametz, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/DK 00/00455

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 543 722 A (BIO SERAE LAB) 26 mai 1993 (1993-05-26) colonne 7, ligne 17 - ligne 36 -----	1, 12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Demande internationale No
 PCT/DK 00/00455

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0706040 A	10-04-1996	AT 177204 T AU 3575095 A DE 69508062 D DE 69508062 T EP 0742900 A ES 2129223 T WO 9611399 A US 5712797 A	15-03-1999 02-05-1996 08-04-1999 24-06-1999 20-11-1996 01-06-1999 18-04-1996 27-01-1998
WO 9611399 A	18-04-1996	EP 0706040 A EP 0706041 A EP 0706050 A AT 177204 T AU 3575095 A DE 69508062 D DE 69508062 T EP 0742900 A ES 2129223 T US 5712797 A US 5763883 A US 5740073 A US 6070128 A	10-04-1996 10-04-1996 10-04-1996 15-03-1999 02-05-1996 08-04-1999 24-06-1999 20-11-1996 01-06-1999 27-01-1998 09-06-1998 14-04-1998 30-05-2000
EP 0760479 A	05-03-1997	JP 9113441 A US 5679955 A	02-05-1997 21-10-1997
EP 0543722 A	26-05-1993	FR 2683826 A DE 69219076 D	21-05-1993 22-05-1997